

明 細 書

高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエチレンテレフタレート製ボトル、いわゆるPETボトルに代表される合成樹脂製容器に関するものであり、該容器へのガスの透過、特に酸素ガスの透過を防止して内容物の品質の安定保持を図ろうとするものである。

背景技術

- [0002] 近年、清涼飲料や酒、油や醤油等を入れる容器には取り扱いが容易で廃棄、搬送、リサイクル等の観点から合成樹脂製のブロー容器が多用されるようになってきている。この種の容器は、ガラス製の容器に比較して酸素ガスや炭酸ガスが透過することが避けられないことから、内容物の品質を維持できる期間、いわゆる、シェルフライフが短いことが懸念されていた。
- [0003] このような問題に対処するための技術として、例えば特開2000-109076号公報には、ボトルの内面に蒸着又はスパッタリングによりガスバリア性の高い被膜(SiO_2)をコーティングしたものが提案されている。
- [0004] 上記従来技術にしたがう容器は、コーティングを施していない容器に比較して酸素バリア性を数倍以上向上させることができるところ、特に、80℃を超えるような内容物を容器内に充填する場合に、容器が本来もっているガスバリア性の低下が避けられず(バリア膜にクラックが発生すると推測される)、この点に関する改善が求められていた。
- [0005] また、ガスバリア性の高い被膜を容器の外表面に備えるものにあつては、特に、容器の外表面に熱水シャワーを浴びせる内容物の殺菌処理等が施された場合にガスバリア性の低下を来すことも懸念される。

発明の開示

- [0006] 本発明の課題は、高温の内容物を充填する場合や熱水シャワー等の熱的な処理を受けた場合等、容器がその内外において高温に曝されてもガスバリア性を高い状態のまま維持できる新規な合成樹脂製容器を提案するところにある。

- [0007] 本発明は、容器本体の内表面及び／又は外表面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と、最も表面側に位置する被覆膜とを含む積層膜からなり、該被覆膜の最も表面側に位置する層は、水との接触角が80ー100°である撥水性を有し、前記各膜を構成する各層は、蒸着により形成され、かつ、屈折率が1.3ー1.6の範囲であることを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器である。
- [0008] ここに、被覆膜が最も表面側に位置するとは、容器本体の内表面、外表面の何れかに被膜が設けられた場合であっても、被覆膜はガスバリア性膜よりも当該表面側に位置して該ガスバリア性膜を覆うように配置されていることを意味する。
- [0009] 本発明によれば、容器本体の内表面及び／又は外表面に、ガスバリア性膜及び被覆膜を、該被覆膜が最も表面側に配置された積層膜として設けることにより、高温の内容物が充填されたり、熱水シャワーによる処理が施されても容器のガスバリア性に悪影響を与えることはない。特に、容器本体の内表面及び外表面の両者に積層膜を設けることでガスバリア性をより一層高めることが可能である。
- [0010] 上記の構成になる容器において、ガスバリア性膜と被覆膜は、互いに隣接配置することが望ましい。また、ガスバリア性膜を、酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層とし、被覆膜は有機系珪素化合物層とするのが好ましい。
- [0011] 前記積層膜と容器本体の最表面との間には、有機珪素化合物層よりなる基台膜を配置することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] 以下、図面を用いて本発明をより具体的に説明する。

[図1]図1は、本発明の一実施形態に係る容器の要部断面図である。

[図2]図2は、本発明の他の実施形態に係る容器の要部断面図である。

[図3]図3は、酸素透過とBIF値とを比較して示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 図1は、二軸延伸ブロー成形により成形されたポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器の要部を示し、参照数字1は容器本体を構成する壁部、2は壁部1の内表面に設けられ容器内又は容器外へのガス(特に酸素ガスや炭酸ガス等)の透過を防止する

バリア性の高い被膜である。

- [0014] 図1において被膜2は酸化珪素化合物(SiO_x)を主成分とし壁部1に隣接して配置される酸化珪素化合物層(主にガスの透過を防止するバリア性を有する層)2aと、酸化珪素化合物層2aの表面に位置する有機系珪素化合物層2bからなっている。
- [0015] 高いガスバリア性を有する前記酸化珪素化合物層2aよりも表面側に、前記有機系珪素化合物層2bを設けることにより、容器内に高温の内容物を充填してもガスバリア性は高い状態のまま維持される。
- [0016] 被膜2を構成する層のうち、酸化珪素化合物層2aは酸化珪素(SiO_x)化合物と少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物(酸化珪素を主体とする層)にて構成され、有機系珪素化合物層2bは少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物にて構成される。
- [0017] 上記の酸化珪素化合物層2aは水との接触角が $20-40^\circ$ の範囲にあるのに対して、上記有機系珪素化合物層2bは水との接触角は $80-100^\circ$ であり高い撥水性を有する膜となる。被膜2の最も表面に位置する層の水との接触角を $80-100^\circ$ とすることにより、仮に中間層に配置された親水性層等にクラックが発生した場合でも、当該クラックへの水分の侵入や、浸入した水分によるクラックの拡大がなくなり、これに基づいてガスバリア性の低下を抑制することができると考えられる。
- [0018] 各膜を構成する各層は、屈折率を1.3-1.6の値とする。各層の屈折率を1.3-1.6の範囲に設定することにより、容器の良好な透明性を保つことができる。
- [0019] 図2は容器本体の壁部1と酸化珪素化合物層2aとの間に基台膜として有機系珪素化合物層2cを配置した本発明の他の実施形態を示したものである。有機系珪素化合物層2cは、少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物にて構成されている。かかる有機系珪素化合物層2cを介在させることで、該有機系珪素化合物層2cを有しない二層膜の場合よりも高いガスバリア性を発現させることが可能になることを確認した。その理由は、酸化珪素化合物層2aと容器本体のポリエチレンテレフタレートとの密着性が両者間に介在させた有機系珪素化合物層2cにより高まり、表面層となる有機系珪素化合物層2bの成膜時に衝撃等が作用しても酸化珪素化合物層2aにクラック等が発生しにくくなることであると推測される。

- [0020] 上記の酸化珪素化合物層2a, 有機系珪素化合物層2b, 2cは成膜工程において、ガス種、ガス流量及び高周波(RF)出力を適宜に調整することで、種々の膜を形成することができるもので、この点についてはとくに限定されない。
- [0021] また、ガスバリア性膜、被覆膜及び基台膜は、前記構成のようにそれぞれ単一の層からなる膜であってもよいし、複数の層を積層した積層膜であってもよく、この点についても限定されることはない。
- [0022] 容器の内外を問わず、壁部1から順に、基台膜、ガスバリア性膜、さらに被覆膜を形成した三層の積層膜を被膜とする場合には、該基台膜にガスバリア性膜の密着に有用な有機系珪素化合物層を適用することが可能であり、この場合には基台膜の組成比を被覆膜の組成比とほぼ同等とすることで成膜条件が二条件ですみ、蒸着処理に際して使用するガス種の増加を招くことがなくなる。

実施例

- [0023] 耐熱化を図ったPETボトルの内表面に高周波パルスを用いたプラズマCVDにより被膜を被成して酸素バリア性(酸素透過及び水分透湿度)について調査を行った。なお、プラズマCVDにおけるパルス放電条件は、On: 0.1 sec, Off: 0.1 secである。
- [0024] 表1に、PET(内壁部)/有機系珪素化合物層/酸化珪素化合物層/有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。表2に、酸化珪素化合物層のみを設けたボトルの結果を示す。表3に、PET(内壁部)/有機系珪素化合物層/酸化珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。さらに、表4に、PET/酸化珪素化合物層/有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。
- [0025] なお、表中の「DEPO」は放電時間(例えば8の場合はパルス放電8 secの意)であり、「HMDSO」はヘキサメチルジシロキサンであり、ガス流量の「sccm」は0℃、1気圧の状態、1分間に流れるガス量(cc)である。また、「原料ガスの組成比」はHMDSO、酸素、窒素、アルゴン等のガスが混合された状態での比であり、「透湿度40℃-75%RH」は保管環境の温度と相対湿度であり、「BIF」は未成膜品と比較したバリア性改良率(Barrier Improvement Factor)である。

- [0026] [表1]

試験項目	成 膜 条 件											膜厚 (Å)	接触 角 θ (°)	酸 素 透 過		透過度40℃- 75%RH	備考	
	3層成膜	RF出力 (w)	DEP0(sec)	ガス流量(sccm)		原料ガスの組成比(%)								cc/day・本	BIF			
				HMDSO	酸素	アルゴン	Si	O	C	H	Ar							
3層の 積層膜	1層目	300	8	20.0	2	20	7	4	21	64	4		未充填	0.0019	10.8	0.0235	1.79	適合例
	2層目	450	12	5.0	20	—	6	26	17	51	0	1197	91℃ 充填後	0.0024	8.6	0.0320	1.31	
	3層目	300	8	20.0	—	20	7	4	21	64	4							

[0027] [表2]

試験項目	成 膜 条 件										膜厚 (Å)	接 触 角 θ (°)	酸 素 透 過			透湿度 40℃-75% RH		備考
	RF出力 (w)	DEPO (sec)	ガス流量 (sccm)		原料ガスの組成比 (%)													
			HMDSO	酸素	アルゴン	Si	O	C	H	Ar			cc/day・本	BIF	g/day・本	BIF		
—	450	12	5.0	20	—	6	26	17	51	0	215	30.0	未充填	0.0016	13.3	0.0331	1.28	比較例
単層膜 (酸化珪素 化合物層)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91℃充填 後	0.0149	1.4	0.0408	1.03		

[0028] [表3]

試験項目	成 膜 条 件											膜厚 (Å)	接 触 角 θ (°)	酸 素 透 過			透湿度40℃-75% RH		備考
	2層成膜	RF出力 (w)	DEPO(sec)	ガス流量(sccm)			原料ガスの組成比(%)							cc/day・本	BIF	g/day・本	BIF		
				HMDSO	酸素	アルゴン	Si	O	C	H	Ar								
*2層の 積層膜	1層目	300	8	20.0	—	30	7	4	21	63	5		未充填	11.3	0.0250	1.68	比較例		
	2層目	450	16	5.0	33	—	5	35	15	45	0		91℃充填 後	1.3	0.0410	1.03			

[0029] [表4]

試験項目	成膜条件											膜厚 (Å)	接触 角θ (°)	酸 蒸 透 過			透湿度40℃RH		備考
	2層成膜	RF出力 (w)	DEPO(sec)	ガス流量(sccm)		原料ガスの組成比(%)								cc/day・本	RIF	g/day・本	RIF		
				100SiO ₂	酸蒸	アルゴン	Si	O	C	II	Ar								
**2層 積層膜	1層目	450	12	5.0	20	—	6	26	17	51	0	634	93.5	未充填	0.0076	2.7	—	—	適合例
	2層目	300	8	20.0	—	20	7	4	21	64	4			91℃充填 後	0.0086	2.5	—	—	

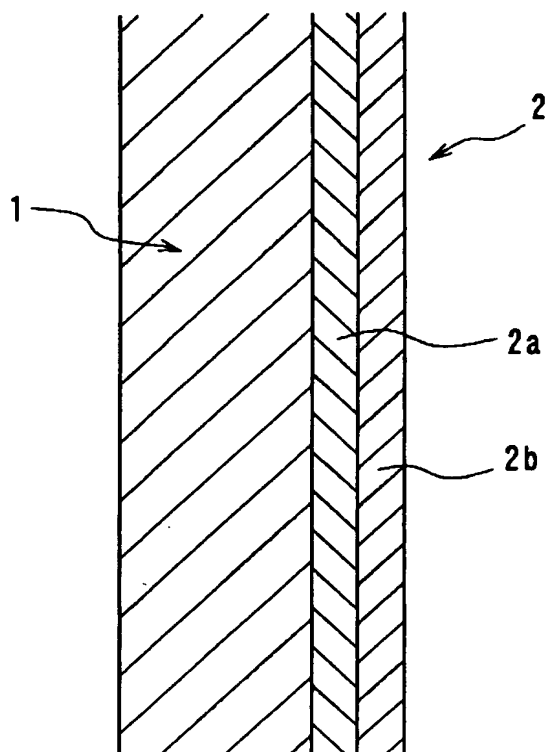
**酸化珪素層+有機系珪素層

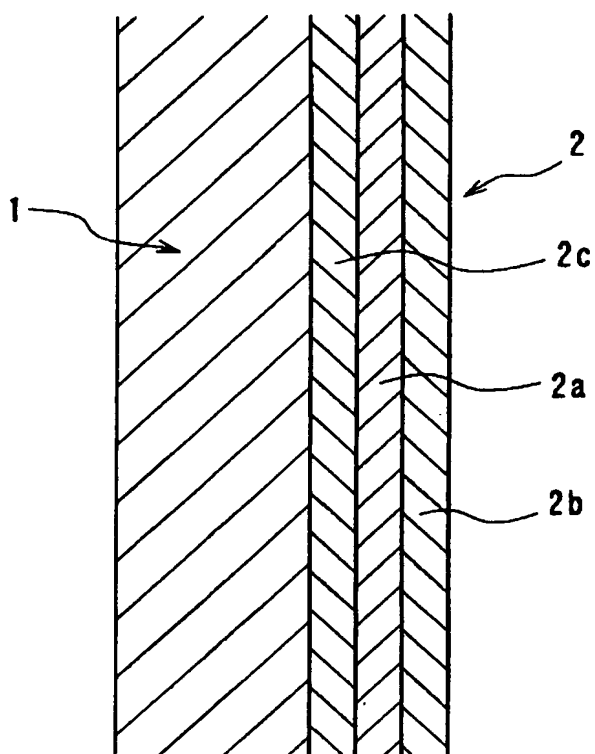
- [0030] 図3は表1〜4の酸素透過とBIF値とを比較して示した図である。図3より明らかなように、本発明に係る容器(適合例)においては、91℃の内容物を充填しても熱による影響を殆ど受けることのない、高いバリア性が維持されることが確認できた。
- [0031] 上述したところから明らかなとおり、本発明によれば、高温充填や熱水シャワー等により、容器の内外が高温に曝されても高いガスバリア性を維持し得る合成樹脂製容器が提供できる。

請求の範囲

- [1] 容器本体の内表面及び／又は外表面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、
前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と、最も表面側に位置する被覆膜とを含む積層膜からなり、
該被覆膜の最も表面側に位置する層は、水との接触角が80〜100°である撥水性を有し、
前記各膜を構成する各層は、蒸着により形成され、かつ、屈折率が1.3〜1.6の範囲であることを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器。
- [2] 前記ガスバリア性膜と前記被覆膜は互いに隣接配置されたものである、請求項1記載の合成樹脂製容器。
- [3] 前記積層膜と容器本体の最表面との間に基台膜を有する請求項1又は2に記載の合成樹脂製容器。
- [4] 前記ガスバリア性膜は酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層であり、前記被覆膜は有機系珪素化合物層である請求項1又は2記載の合成樹脂製容器。
- [5] 前記積層膜と容器本体の最表面との間に基台膜を有し、該基台膜が、有機珪素化合物層よりなる請求項4記載の合成樹脂製容器。

[図1]

FIG. 1

[☒2]*FIG. 2*

[図3]

FIG. 3

